

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C01F 11/18

B01J 2/26

B01J 19/28



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95105343.4

[45]授权公告日 1998 年 6 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1038578C

[22]申请日 95.5.26 [24]颁证日 98.5.13

[21]申请号 95105343.4

[73]专利权人 北京化工大学

地址 100029北京市朝阳区北三环东路15号

[72]发明人 陈建峰 周绪美 王玉红 郑冲

[74]专利代理机构 北京化工学院专利代理事务所

代理人 何清

[56]参考文献

CN1023029 1993.12.8 E21B43/00

US3669620 1972.6.13 C01F11/18

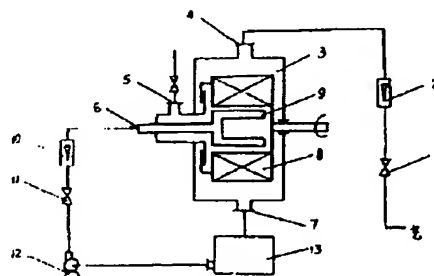
审查员 41 04

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 超细碳酸钙的制备方法

[57]摘要

本发明为一种超细碳酸钙的制备方法。本发明采用在旋转床超重力场条件下的碳化反应，碳化反应在床层的多孔填料层超重力场下进行，极大强化了反应的传质过程及微观混合过程，有效地克服了常重力场下颗粒不够超细化、粒度分布不均匀、反应时间长等缺点，使碳酸钙的平均粒径达到 10—100nm，且分布均匀，大幅度地提高了生产效率及产品的品位。本发明的方法易于工业化。



## 权 利 要 求 书

---

1、一种超细碳酸钙的制备方法，包括碳化反应及产品的后处理工序，其特征是：碳化反应在旋转床超重力条件下进行，具体的步骤为：将含 $\text{CO}_2$ 的气体和含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的石灰乳浊液分别由进气口和进液口通入旋转床超重力场装置，在旋转床的多孔填料层发生碳化反应，旋转床转子的转速为100—10000rpm，以标准态净 $\text{CO}_2$ 计，气体的流量控制在 $0.1-10\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{KgCaO}$ ；反应后的乳浊液经旋转床排料口排出，直接进入包括分离、过滤、干燥的后处理工序。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征是：旋转床转子的转速为200—2000rpm，以标准态净 $\text{CO}_2$ 计，气体的流量控制在 $0.2-4.8\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{KgCaO}$ ，反应温度控制在10—90℃。

3、根据权利要求1或2的方法，其特征是：从排料口排出的乳浊液，循环返回旋转床继续反应，直至乳浊液的 $\text{pH}=7-8$ ，乳浊液进入产品的后处理工序。

# 说明书

---

## 超细碳酸钙的制备方法

本发明涉及在旋转床超重力条件下制备超细碳酸钙的方法。

碳酸钙在涂料、油墨、医药、橡胶、塑料、造纸、微电子、汽车等许多行业中有广泛的应用。近年来，随着碳酸钙的超细化、结构复杂化及表面技术的发展，使得超细碳酸钙的应用价值大幅度地提高。

目前，国际上制备超细碳酸钙的普遍方法是常重力场碳化法，通常采用地球重力场下搅拌釜或鼓泡塔作为碳化反应器，将 $\text{CO}_2$ 通入到盛有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳浊液的碳化釜或塔中进行碳化反应，一般通过加入晶形控制剂等添加剂完成超细碳酸钙的制备。由于在搅拌釜或鼓泡塔中气液固相间的传质速率较慢，微观混合差，因而所制得的颗粒产品存在如下缺点：1、粒径一般在 $0.1\mu\text{m}$ —几个 $\mu\text{m}$ （参见中国专利93108625.6，日本专利93,228,730和93,221,634）；2、碳化时间长，常需几个小时，生产效率低，能耗大（参见中国专利93108625.6，华东化工学院学报卷19期5页550—556）；3、粒度分布不够均匀。阻碍了碳酸钙产品品位和质量的提高及工业化应用。另外搅拌釜或鼓泡塔所占空间也较大。

本发明的目的：在超重力场下强化碳化过程的微观混合和微观传质过程，在不加添加剂的情况下，即可达到使碳酸钙颗粒超微化、粒度分布均匀、缩短碳化时间的目的。

发明要点：本发明的超细碳酸钙制备方法，包括碳化反应及产品的后处理工序，碳化反应在旋转床超重力条件下进行，具体的步骤为：将含 $\text{CO}_2$ 的气体与含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的石灰乳浊液分别由进气口和进液口通入旋转床超重力场装置，在旋转床的多孔填料层中发

生碳化反应，反应后的乳浊液由旋转床排料口排出。其中，旋转床转子的转速为100—10000rpm，气体的流量以标准态的净CO<sub>2</sub>计控制在0.1—10m<sup>3</sup>/h·KgCaO。

上述含CO<sub>2</sub>的气体可以是工业纯的CO<sub>2</sub>或是CO<sub>2</sub>含量>10%的混合气体。

本发明的方法对碳化反应的温度没有特殊要求，但以10—90℃为好。

旋转床转子的转速最好是200—2000rpm。

气体的流量以标准态的净CO<sub>2</sub>计最好控制在0.2—4.8m<sup>3</sup>/h·KgCaO。

从排料口排出的乳浊液，经循环贮槽返回到旋转床，继续反应，经5—30min(分钟)，乳浊液的pH值变为7—8，表明碳化完全，产品进入过滤、干燥等后处理工序，得到超细碳酸钙。此为本发明半分批式制备工艺。

从排料口排出的乳浊液，也可以直接进入分离、过滤、干燥等后处理工序，得到超细碳酸钙。此为本发明连续式制备工艺。

在碳化反应过程中，添加分散剂、晶形控制剂，可使颗粒进一步细化，窄化粒径分布，并控制CaCO<sub>3</sub>晶体的形状。

经本发明的方法制得的超细碳酸钙，平均粒径可控制在10—100nm；粒径分布均匀，碳化时间比常重力场的方法缩短5—30倍，大大提高了生产效率及产品的品位，同时缩小了反应器所占的空间。

下面结合附图和实施例对本发明的方法做进一步说明。

图1，本发明半分批式工艺流程图。

图2，本发明连续式工艺流程图。

实施例1：

采用本发明半分批式工艺流程(图1)。称2.2KgCaO，用20l水消化，形成石灰乳浊液，经过滤除去杂质，置于循环贮槽13，加热至40℃，通过泵12，乳浊液从旋转床进液口6，经分布器9，进入多孔

填料层8;  $\text{CO}_2$ 气从钢瓶气源经减压后, 以 $3\text{m}^3/\text{h}$ 的流量从进气口4连续通入旋转床,  $\text{CO}_2$ 与含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的乳浊液在床层的多孔填料层8中, 高度湍流的情况下发生碳化反应, 生成碳酸钙超细颗粒。控制旋转床转子转速为 $720\text{rpm}$ , 反应后的乳浊液由旋转床排料口7, 进入循环贮槽13, 不断地通过泵循环与 $\text{CO}_2$ 在旋转床内发生反应, 经 $18\text{min}$ , 乳浊液的 $\text{pH}$ 值变为 $7-8$ , 碳化完全, 经过滤、干燥后, 取样作X透射电镜分析, 得到的超细 $\text{CaCO}_3$ 平均粒径约为 $50\text{nm}$ 。

#### 实施例2:

除下述变化外, 其余同实施例1。

通冷却水, 控制反应温度在 $20-30^\circ\text{C}$ 之间, 旋转床转子转速为 $900\text{rpm}$ ,  $\text{CO}_2$ 起始流量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ 。反应一段时间后, 在旋转床气体出口处有 $\text{CO}_2$ 气体冒出时, 控制 $\text{CO}_2$ 流量为 $1\text{m}^3/\text{h}$ 。经 $15\text{min}$ 碳化完全, 得到的 $\text{CaCO}_3$ 平均粒径约为 $40\text{nm}$ 。

#### 实施例3:

除下述变化外, 其余同实施例1。

旋转床转子转速为 $1400\text{rpm}$ ,  $\text{CO}_2$ 气体的流量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ , 经 $10\text{min}$ 碳化完全, 得到的碳酸钙平均粒径为 $30\text{nm}$ 。

#### 实施例4:

除下述变化外, 其余同实施例1。

$\text{CO}_2$ 气源采用含 $40\%\text{CO}_2$ 的空气混合气体, 由 $\text{CO}_2$ 钢瓶气与经压缩机后的空气混配而成, 控制混合气体流量为 $7.5\text{m}^3/\text{h}$ 。

#### 实施例5:

除下述变化外, 其余同实施例1。

采用本发明连续式工艺流程(图2)。称 $0.2\text{KgCaO}$ 。保持 $\text{CO}_2$ 气体以 $5\text{m}^3/\text{h}$ 连续通入旋转床, 旋转床转子的转速为 $1800\text{rpm}$ , 反应后的乳浊液从排料口7排出, 经分离、过滤、干燥, 得到的 $\text{CaCO}_3$ 的平均粒径约为 $30\text{nm}$ 。

# 说明书附图

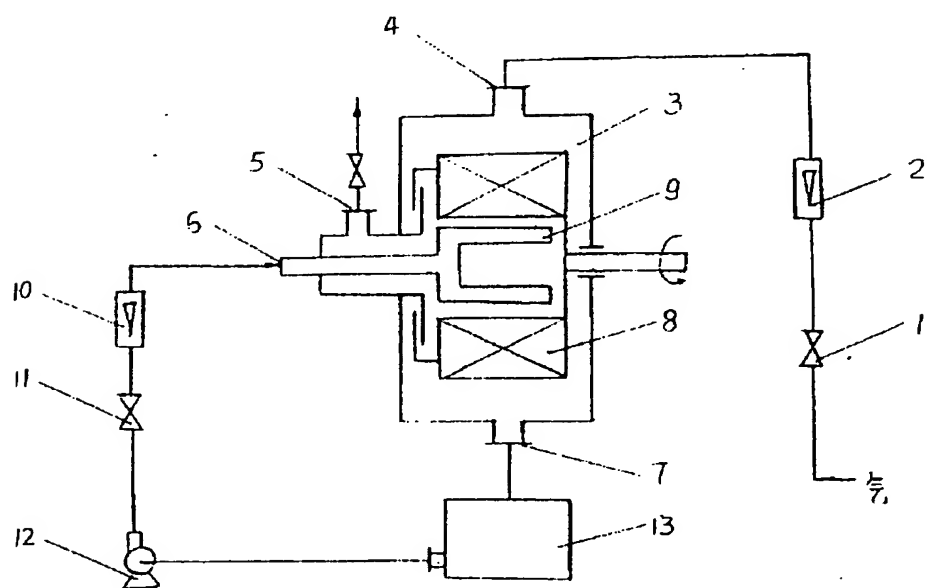


图 1

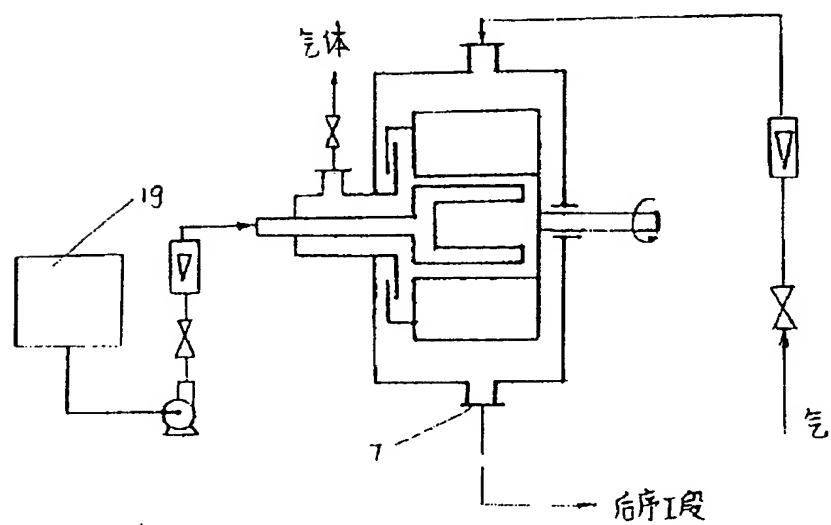


图 2